

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-023154

(43)Date of publication of application : 31.01.1986

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

C07C119/00

G03G 5/04

H01L 31/08

(21)Application number : 59-143842

(71)Applicant : TAKASAGO CORP

(22)Date of filing : 11.07.1984

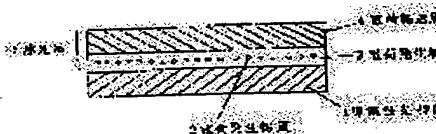
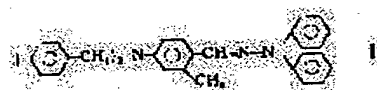
(72)Inventor : HAGIWARA TOSHIMITSU  
TSURUTA HARUKI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body high in solubility in a polymer binder and high in sensitivity and small in fatigue by forming a layer contg. a specified hydrazone compd. as an electrostatic charge transfer material.

CONSTITUTION: A photosensitive layer 5 composed of a charge generating layer 3 composed essentially of a charge generating material 2, and a charge transfer layer 4 uniformly contg. a hydrazone compd. is formed on a conductive substrate 1. The hydrazone compd. is represented by formula I and prepared by reacting 2-methyl-4-dibenzylaminobenzaldehyde represented by formula II with 1,1-diphenylhydrazine or its mineral acid salt in a solvent, such as methanol or ethanol, at the reflux temp. of solvent, or lower. When needed, the small amt. of a tertiary amine, such a pyridine or triethylamine, an inorg. acid, or an org. acid, such as acetic acid, is used as a condensing agent, and the hydrazone compd. is used in the amt. of 10W90wt%, preferably, 30W90wt%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-23154

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)1月31日

G 03 G 5/06  
C 07 C 119/00  
G 03 G 5/04  
H 01 L 31/08

1 1 3

7124-2H  
7451-4H  
7124-2H  
7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 電子写真感光体

⑭ 特 願 昭59-143842

⑮ 出 願 昭59(1984)7月11日

⑯ 発 明 者 萩 原 利 光 横浜市保土ヶ谷区今井町207-16  
⑰ 発 明 者 鶴 田 治 樹 横浜市金沢区東朝比奈3-16  
⑱ 出 願 人 高砂香科工業株式会社 東京都港区高輪3丁目19番22号  
⑲ 代 理 人 弁理士 有 賀 三 幸 外2名

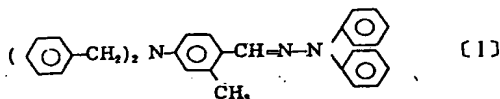
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層を設けた電子写真感光体において、電荷輸送層として、次の式〔1〕

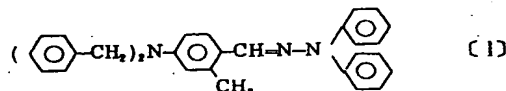


で表わされる2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾンを含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳しくは、導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層を設けた電子写真感光体において、電荷輸送層として、次の式〔1〕



で表わされる2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾンを含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子写真感光体材料として広く用いられているものに、無機系の光導電性物質として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等があり、有機系の光導電性物質としては、ポリ-N-ビニルカルbazol、ポリビニルアンスラセンをはじめとする種々の光導電性ポリマーや、種々の低分子光導電性物質が提案されている。

その中で、ポリ-N-カルbazolをはじめとする光導電性ポリマーは、成膜性、可撓性が充分でなく、フィルムにして放置するとひび割れが出来たり、剝離を起したりする欠点が生じる。そこで、これ等の欠点を補うために可塑剤やバインダ

一等を添加するが、これによつて可撓性は向上する反面、感度や残留電位等の電子写真特性が低下するという欠点が現われてくるため、実用的な感光体を得る事が極めて困難であつた。一方、低分子の有機光導電性化合物はそれ自身フィルム形成能を持たないが、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリカーボネート樹脂などの高分子結着剤を適切に選択する事によつて、フィルムを形成させる事が出来、成膜性、可撓性のすぐれた感光体を得る事が出来る。

また、近年、例えば米国特許第3791826号に見られるごとく、光導電性物質の二つの機能、すなわち、電荷担体の発生と、発生した電荷の移動をそれぞれ別個の有機化合物により行わしめようという方式が盛んに提案されている。電荷輸送物質は多くの場合、低分子有機光導電性化合物であり、広範囲の物質の中から感光体として要求される諸特性、すなわち、表面電荷が高く、電荷保持能力が高く、光感度が高く、又残留電位がほとんど無いなどの機能を有する化合物を選択出来る様

になつた。電荷輸送物質としては、数多くの化合物が紹介されており、1例を挙げれば特開昭54-59143号公報にヒドラゾン系の化合物が開示されている。しかしながら、これら公知の化合物の中には、その電子写真特性について、未だ充分満足すべきものに見あたらない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

すなわち、これら公知の電荷輸送物質は高分子結着剤に対する溶解性に問題があるものも多く、溶解性の低いものは均一なフィルムを得る事が困難であり、溶解しても時間の経過と共に結晶が析出する現象があるものは電子写真の性能を著しく低下せしめている。

また、機能分離タイプの感光層を有する従来の電子写真感光体を、電子写真プロセスに従つて繰り返し反復使用した場合、もとの帯電特性を回復する能力が低下し、感光体の寿命を短かくする欠点を有している。すなわち、帯電、暗減衰、光減衰、クリーニングという電子写真の実際上のプロセスを多数回繰り返すと、帯電後の表面電荷変動、

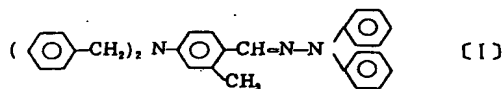
電荷保持能力の低下、光感度の低下、残留電位の上昇等いずれか一つ又は二つ以上の光疲労現象が生じ電子写真の性能を著しく低下せしめるため実用上の大きな問題点となつている。

従つて、本発明の目的は、高分子結着剤に対する溶解性がすぐれ、高感度にして残留電位が少なく又電子写真プロセスに従つて繰り返し使用しても光疲労が少なく、耐久性がすぐれた電子写真感光体を提供する事にある。

〔問題点を解決するための手段〕

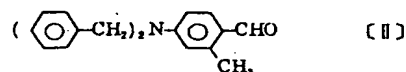
本発明者等は以上の目的を達成すべく、有機光導電物質について鋭意研究した結果、特定のヒドラゾン化合物が電子写真に対する種々の要求を満たすことを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は高分子結着剤に対して溶解性が高く、高感度にして光疲労の少ない電子写真感光体を得ることの出来る次の式〔I〕



で表わされるヒドラゾン化合物を電荷輸送物質として含有する層を有する電子写真感光体を提供するものである。

本発明で使用するヒドラゾン化合物〔I〕は、次の式〔II〕



で表わされる2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒドと、1,1-ジフェニルヒドラジンまたはその塩酸塩を、メタノール、エタノールの如き溶媒中で、溶媒の還流温度またはそれ以下の温度で反応させることにより製造することができる。本反応においては必要に応じて縮合剤としてピリジン、トリエチルアミンなどの三級アミン、または無機酸および酢酸のごとき有機酸の少量を用いることができる。

つぎに、本発明の電子写真感光体の基本的な作製方法について説明するが、勿論、この例をもつて本発明を限定するものではない。

本発明のヒドラゾン化合物を含有する層を有する電子写真感光体は第1図に示すとき形に作製することが出来る。すなわち導電性支持体(1)の上に、電荷発生物質(2)を主体とする電荷発生層(3)と、ヒドラゾン化合物を均一に含有する電荷輸送層(4)からなる感光層(5)を設ける。ここで、ヒドラゾン化合物は電荷輸送物質として用いられ、結着剤とともに電荷輸送層を形成する。

電荷輸送層を透過した光は電荷発生層中に分散された電荷発生物質に到達し、電荷を発生させる。電荷輸送層はこの電荷の庄入を受けて、その移送を行う。ここで電荷発生物質とヒドラゾン化合物が互に、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないということが必要条件である。これは電荷発生物質に電荷担体を効率よく発生させるためには、電荷発生物質表面まで光を透過させる必要があるからである。本発明のヒドラゾン化合物は、可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光を吸収し電荷を発生する電荷発生物質と組合せた場合、特に有効に電荷輸送物質として働

くのがその特長である。

第1図の感光体を作製するには、導電性支持体上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の微粒子を必要に応じて結着剤を溶解した適当な溶媒中に分散させて得た分散液を塗布、乾燥し、さらに必要があれば、例えばバフ研磨などの方法によつて表面仕上げを行つて膜厚を調整した後、その上にヒドラゾン化合物、および結着剤を含む溶液を塗布乾燥して得られる。塗布は通常の手段、例えば、ドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行う。

電荷発生層の厚さは5 $\mu$ 以下で、好ましくは2 $\mu$ 以下であり、電荷輸送層の厚さは3~50 $\mu$ 、好ましくは5~20 $\mu$ である。また電荷輸送層中のヒドラゾン化合物の割合は10~90重量%、好ましくは30~90重量%である。

導電性支持体としてはアルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは、導電処理を施した紙などが用いられる。結着剤としては、

ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂などが用いられるが、なかでもポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂が好適である。

電荷発生物質としては、例えば、セレン、硫化カドミウムなどの無機材料、有機材料としては例えばCIピグメントブルー25(カラーインデックスCI21180)、CIピグメントレッド41(CI21200)、CIアシッドレッド52(CI45100)、CIベシックレッド(CI45210)、などのアゾ系顔料、CIピグメントブルー16(CI74100)などのフタロシアニン系顔料、CIバットブラウン5(CI73410)、CIバットダイ(CI73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットR(バイエル社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料、さらには、クロロジアンブルーすなわち、4,4'-[(3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニリレン)ビス(アゾ)]-ビス]3-ヒド

ロキシ-2-ナフタリニド、メチルスクアリウムすなわち2,4-ビス-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエンジイリウム-1,3-ジオレート、ヒドロキシスクアリウムすなわち2,4-ビス-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエンジイリウム-1,3-ジオレートなどの有機顔料が用いられる。

#### 【実施例】

次に合成例、実施例、比較例により本発明を説明する。

#### 合成例1

##### N, N-ジベンジル-m-トリイジンの合成

m-トリイジン10.7g、酢酸ナトリウム16.4g、ヨウ素0.2g、トルエン10.7gの混合物を95℃に加熱し、これに塩化ベンジル25.3gを1時間で滴下した。100℃で7時間反応後、冷却し、トルエン10.7g、20%苛性ソーダ水溶液40gを加え、分液し、水洗後濃縮し、メタノールから再結晶してN, N-ジベンジル-m-トリ

ルイジン 2.26 g を得た。mp 75~6℃、理論収率 78.7%。

#### 2-メチル-4-ベンジルアミノベンズアルデヒドの合成

ジメチルホルムアミド 14.6 g と 1, 2-ジクロロエタン 75 ml を攪拌冷却下 5~10℃ で 40 分間でオキシン塩化リン 3.06 g を滴加した。室温で 1 時間攪拌した後、上記で得た N, N-ジベンジル-m-トルイジン 50 g の 1, 2-ジクロロエタン 200 ml の溶液を 5~10℃ で 2.5 時間かけて滴下した。1 時間室温で攪拌後、さらに 4 時間還流下攪拌した。一夜放置後、酢酸ソーダ 100 g と水 500 ml の溶液に注入し、70℃ で 2 時間攪拌し、冷後ジクロロエタンで抽出し、水洗後濃縮して 55 g の粗結晶を得た。メタノールから再結晶して 2-メチル-4-ベンジルアミノベンズアルデヒド 4.7 g を得た。mp 84~85℃、理論収率 85.8%。

#### 2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾンの合成

ラゾンの 0.1 g を、上記ポリカーボネート樹脂を 5% 含有するジクロロエタン溶液 2 g に溶解させて電荷輸送層形成液をつくつた。これを上記電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて、乾燥時膜厚約 15 μ になるように塗布し、45℃ で乾燥して感光体を作成した。この感光体について静電複写紙試験装置「SP-428 型」(川口電機製作所製)を用いてスタティック方式により電子写真特性を測定した。すなわち、前記感光体を、-6 KV のコロナ放電を 5 秒間行つて帯電せしめ、表面電位  $V_0$  (単位、ボルト) を測定し、これを暗所で 5 秒間保持した後、タングステンランプにより照度 5 ルツクスの光を照射し、表面電位を 1/2 および 1/6 に減衰させるに必要な露光量、すなわち半減露光量  $E_{1/2}$  (ルツクス・秒) および  $E_{1/6}$  (ルツクス・秒)、照度 5 ルツクスの光を 20 秒間照射後の表面残留電位  $V_R$  (ボルト) を求めた。その結果、 $V_0$  は -620 ボルト、 $E_{1/2}$  は 5.5 ルツクス・秒、 $E_{1/6}$  は 1.40 ルツクス・秒、 $V_R$  は 0 ボルトであつた。

上で得た 2-メチル-4-ベンジルアミノベンズアルデヒド 4.7 g、塩酸 1, 1-ジフェニルヒドラジン 3.3 g、エタノール 20 ml、ピリジン 1.6 g を 5 時間還流攪拌した。放冷後、生成した結晶 7.7 g をろ取し、酢酸エチルから再結晶して 2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン 6.9 g を得た。mp 148℃、理論収率 94%。

#### 実施例 1

クロルダイアン・ブルー 0.2 g を、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学株式会社「ユーピロン S-2000」)を 5% 含有するジクロロエタン溶液 4 g に混ぜ、ジクロロエタン 20 ml を加えた後、振動ミルを用いて 1 μ 以下に粉碎して電荷担体発生顔料の分散液をつくり、これをアルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上に、ワイヤーを用いて塗布し、45℃ で乾燥して、約 1 μ の厚さに電荷担体発生層をつくつた。一方、合成例 1 でつくつた 2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒド

#### 実施例 2

実施例 1 で得た感光体について、さらに 1 万ルクス・秒の光を 3 秒間照射して残留電位を除電し、このものを再び -6 KV のコロナ放電を 5 秒間行つて帯電せしめ、再び各特性値を求めた。このサイクルをくり返した結果の成績を第 1 表に示す。

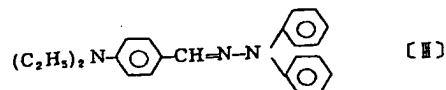
第 1 表

| 繰り返し回数             | 1    | 5    | 10   | 15   | 20   |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| $V_0$ (ボルト)        | -620 | -600 | -595 | -595 | -600 |
| $E_{1/2}$ (ルツクス・秒) | 5.5  | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.0  |
| $E_{1/6}$ (ルツクス・秒) | 1.40 | 1.35 | 1.35 | 1.40 | 1.40 |
| $V_R$ (ボルト)        | 0    | -3   | -5   | -5   | -5   |

#### 比較例 1

実施例 1 における本発明化合物の 2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1

ーシフエニルヒドラゾン 0.1 g のかわりに、特開昭54-59143号公報に開示されている公知のヒドラゾン化合物、すなわち次の式〔Ⅱ〕



で表わされる 4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1, 1-シフエニルヒドラゾン 0.1 g を用いたほかは実施例 1 と同様にして感光体を作製した。この感光体について実施例 1 および 2 と同様にして電子写真特性を測定した結果の成績を第 2 表に示す。

第 2 表

| 繰り返し回数                     | 1    | 5    | 10   | 15   | 20   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| $V_0$ (ボルト)                | -690 | -660 | -650 | -630 | -600 |
| $E \frac{1}{2}$<br>(ルクス・秒) | 5.5  | 5.5  | 5.7  | 6.0  | 6.5  |
| $E \frac{1}{6}$<br>(ルクス・秒) | 14.5 | 15.0 | 16.0 | 18.0 | 20.5 |
| $V_R$ (ボルト)                | 0    | -4   | -10  | -20  | -30  |

以上、実施例 1 および 2 と比較例の成績をくらべると、本発明の電子写真感光体は、第 1 回目の各特性値はほぼ同じ程度であるが、繰り返しのよって、表面電荷、光感度、残留電位等の変動は少く、明らかに耐久性にすぐれていることがわかる。  
〔発明の効果〕

以上のごとくして得られる本発明の感光体は、感度が極めて高く、かつ可撓性に富み、帯電露光により特性が変化せず、耐久性に富むなどのすぐれた特長を有するものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の電子写真感光体の 1 例の断面図を示す。

- 1…導電性支持体      2…電荷発生物質  
3…電荷発生層  
4…2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-シフエニルヒドラゾンを含有する電荷輸送層  
5…感光層

以 上

第 1 図

